Zur Kenntnis
der
Anthrachinonmerkaptane.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Wilhelm Hornlehnert
aus Oppenheim am Rhein.





Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1911.

Dekan:
Geheimer Hofrat Professor Dr. Himstedt.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Dem Andenken meiner Eltern gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0108

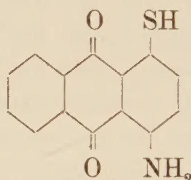
Theoretischer Teil.

Die von Gattermann und seinen Schülern aus den Aminen des Anthrachinons über die Diazoverbindungen und Kernrhodanide dargestellten Merkaptane des Anthrachinons bilden wie die Oxyanthrachinone intensiv gefärbte Alkalisalze und sind Wollfarbstoffe, welche im sauren Bade die Wollfaser als Disulfide echt anfärben. So liefert z. B. das 1-Merkaptan auf Wolle eine nicht sehr intensive gelbe Färbung.

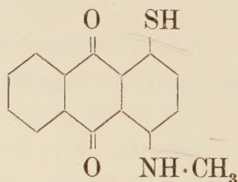
Seit mehreren Jahren wird nun im hiesigen Institute eingehend untersucht, welchen Einfluß die verschiedenartigsten Substituenten in den verschiedensten Stellungen auf die färbenden Eigenschaften der Merkaptane ausüben.

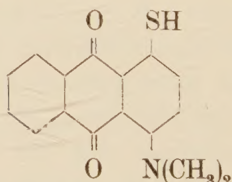
So hat z. B. Suchier (Freiburger Diss. 1910) aus der Halb-Diazoverbindung des 1,4-Diamidoanthrachinons über das Kernrhodanid das 4-Amino-1-Merkaptan erhalten. Die Einführung der NH_2-Gruppe in die Stellung 4 zur SH-Gruppe hat zur Folge, daß das 1,4-Aminomerkaptan sich in Alkalien mit rein blauer Farbe auflöst, während das nicht substituierte 1-Merkaptan violette Alkalisalze bildet. Durch die Einführung der Aminogruppe in 4-Stellung ist also eine Vertiefung von violett nach rein blau eingetreten. Diese Vertiefung tritt noch deutlicher zutage bei der Färbung auf Wolle, indem das 1,4-Aminomerkaptan letztere blaustichig rot färbt, während, wie schon oben erwähnt, das nicht substituierte 1-Merkaptan nur gelb färbt.

Es wurde weiterhin die Frage untersucht, welchen Einfluß die Einführung von Alkylgruppen in den Ammoniakrest des Aminomerkaptans ausübt. Zu diesem Zwecke hat L. Schäfer (Freiburger Diss. 1910) das 4-Monomethylamino-1-Merkaptan dargestellt, welches als Disulfid die Wolle rotstichig violett anfärbt, so daß, wie aus der Analogie mit anderen Farbstoffklassen zu erwarten war, durch die Methylierung eine weitere Vertiefung hervorgerufen ist. Schließlich hat Tafel (Freiburger Diss. 1911) das 4-Dimethylamino-1-Merkaptan dargestellt, welches Wolle schwachrotstichig blau färbt, so daß also eine nochmalige Vertiefung eingetreten ist.



färbt als Disulfid: blaustichig rot;



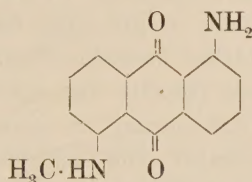


rotstichig violett; schwachrotstichig blau.

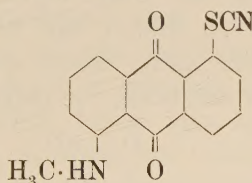
Weiterhin hat Bender aus der Halb-Diazoverbindung des 1,5-Diamins das 5-Amino-1-Merkaptan erhalten, welches als Disulfid die Wolle gelbstichig rot färbt. Also auch hier ist eine Vertiefung eingetreten, jedoch nicht so stark wie im analogen Falle in der 1,4-Reihe; eine Erscheinung, die auch bei anderen Derivaten der 1,4- und 1,5-Reihe sich zeigt.

Mir wurde nun zunächst die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welche Veränderungen hervorgerufen werden, wenn man in die NH_2-Gruppe des 1,5-Aminomerkaptans eine Methylgruppe oder deren zwei einführt.

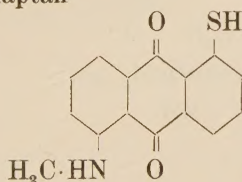
Ich ging zu diesem Zwecke vom 1-Amino-5-Methylaminoanthrachinon aus



und gewann aus diesem über die Diazoverbindung das entsprechende Kernrhodanid,



welches bei der Aufspaltung mit Alkalien das entsprechende Merkaptan



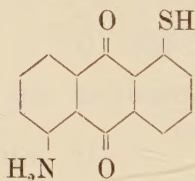
lieferte, von dem einige Derivate dargestellt wurden.

Die durch die Einführung der Methylgruppe eingetretene Vertiefung zeigte sich einerseits darin, daß die Alkalisalze dieses Merkaptans rein blau gefärbt sind, während das 1,5-Aminomerkaptan violett gefärbte Alkalisalze bildet. Die Vertiefung tritt auch hier, wie in der

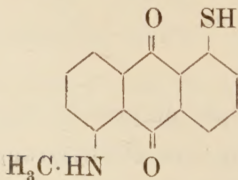
1,4-Reihe, noch deutlicher hervor bei der Ausfärbung auf Wolle, indem durch die Einführung der Methylgruppe das gelbstichige Rot des Aminomerkaptans in ein Bordeauxrot umschlägt.

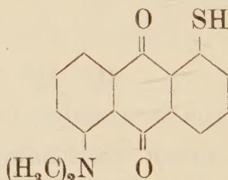
Aus dem 1-Amino-5-Dimethylaminoanthrachinon gewann ich dann in der üblichen Weise das entsprechende Merkaptan. Auch hier zeigte sich, daß diese tertiäre Base bei weitem stärker basische Eigenschaften besitzt als die entsprechende primäre und sekundäre, indem es möglich war, die Diazotierung in normaler Weise mit verdünnter Schwefelsäure und wäßrigem Natriumnitrit auszuführen. Auch von diesem Merkaptan wurden einige Derivate dargestellt.

Die Ausfärbung auf Wolle ergab, daß die zweimalige Einführung von Methyl eine noch weitere Vertiefung hervorgerufen hatte, indem erstere durch das Merkaptan schwachblaustichig rot gefärbt wurde.



färbt als Disulfid: gelbstichig rot;

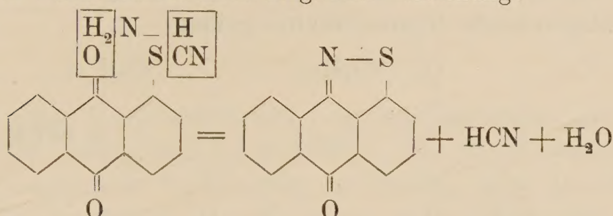




bordeauxrot; schwachblaustichig rot.

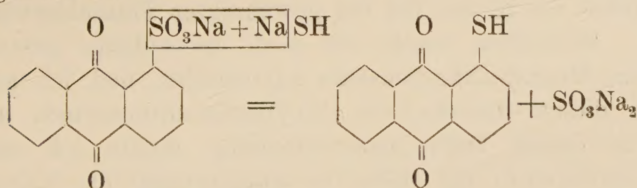
Weitere Versuche bezweckten die Darstellung von Thiazolen aus den beiden oben erwähnten Rhodaniden.

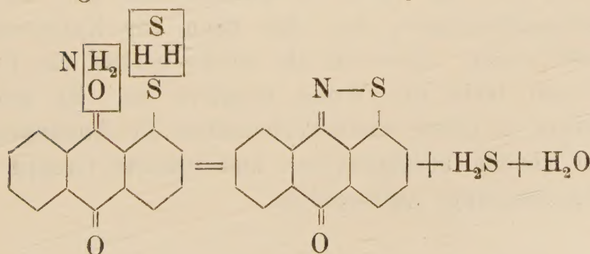
Wie Gattermann gefunden hat, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf 1-Rhodananthrachinon das 1-Anthrachinothiazol nach folgender Gleichung:



Als ich diese Reaktion auf die von mir dargestellten Rhodanide anwandte, trat jedoch Verharzung ein, und es gelang mir nicht, die gewünschten Thiazolderivate zu erhalten.

1-Anthrachinothiazol kann nun noch nach einer zweiten Reaktion, die von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co. zu Elberfeld aufgefunden worden ist, erhalten werden, indem man auf die 1-Sulfosäure Schwefelnatrium, Schwefel und Ammoniak unter Druck einwirken läßt. Die Reaktion vollzieht sich in den folgenden zwei Phasen:





Um diese Reaktion durchzuführen, mußte ich die erforderlichen Sulfosäuren herstellen, was mir auch durch Einwirkung von Monomethylamin und Dimethylamin auf die entsprechende Nitrosulfosäure gelang:

O SO_3H — O SO_3H

$= \quad + NO_2H$;

$+$ O_2N / H   O $NH \cdot CH_3$ — N O / CH_3 H

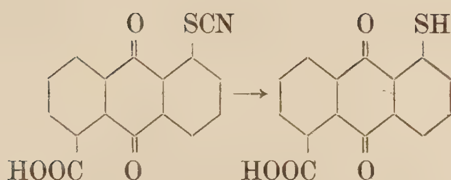
O SO_3H — O SO_3H

$= \quad + NO_2H$

$+$ O_2N / H   O $N(CH_3)_2$ — N O / CH_3 CH_3

Als ich auf diese die Elberfelder Reaktion anwandte, erhielt ich in der Tat die gewünschten Thiazolderivate.

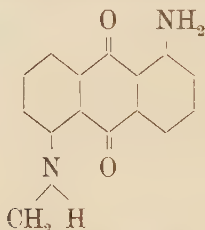
Schließlich wurde mir noch die Aufgabe gestellt, eine Merkaptankarbonsäure darzustellen, und ich ging zu diesem Zwecke von 1,5-Diaminoanthrachinon aus. Aus dessen Halb-Diazoverbindung stellte ich nach Sandmeyer mit Hilfe von Kupfercyanür das 5-Cyan-1-Aminoanthrachinon her, das dann zur Karbonsäure verseift wurde. Diese ist als solche bereits ein Farbstoff und färbt die Wolle ziegelrot an. Es gelang fernerhin, in dieser Aminokarbonsäure die Aminogruppe gegen Rhodan auszutauschen und letztere Gruppe zur Merkaptangruppe aufzuspalten:



Auch diese Karbonsäure des 1-Merkaptans erwies sich, wie die entsprechende Sulfosäure, als Wollfarbstoff. Eine wesentliche Veränderung der Färbung wird jedoch wie bei der Sulfosäure, so auch bei der entsprechenden Karbonsäure nicht hervorgerufen, indem beide nur etwas kräftiger als das 1-Merkaptan anfärben.

Experimenteller Teil.

1-Amino-5-Monomethylaminoanthrachinon.



Das 1-Amino-5-Monomethylaminoanthrachinon, das aus 1-Amino-5-Chloranthrachinon durch Einwirkung von Methylamin gewonnen wird, wurde mir in ziemlich reinem Zustande von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co. zu Elberfeld gütigst zur Verfügung gestellt. Aus Alkohol kristallisiert es in rotvioletten Nadeln und Stäbchen vom Schmelzpunkt 193°. In Eisessig und Nitrobenzol ist es sehr leicht löslich.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1334 g gaben 0,3498 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

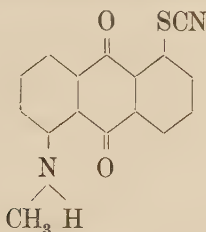
N-Bestimmung:

0,1772 g ergaben 18,3 ccm N bei 15° und 715 mm Druck.



Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{12}O_2N_2$	(Mol.-Gew. 252,11)
C 71,4 %	71,51 %
H 4,8 %	4,9 %
N 11,11 %	11,31 %.

1-Rhodan-5-Monomethylaminoanthrachinon.



10 g 1-Amino-5-Monomethylaminoanthrachinon wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wurden unter Eiskühlung und Rühren im Laufe einer halben Stunde 60 ccm einer Nitrosylschwefelsäure, die aus 10 g Natriumnitrit und 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure dargestellt war, allmählich zugesetzt. Um die Diazotierung zu Ende zu führen, rührt man noch etwa sechs Stunden oder läßt über Nacht stehen. Gießt man danach das erhaltene Reaktionsgemisch auf 500 g zerkleinertes Eis, so scheidet sich ein Teil des braunschwarzen Diazosulfats kristallinisch ab. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, und der Rest aus dem Filtrat durch Aussalzen mit pulverisiertem Ammoniumsulfat gewonnen. Das Diazosulfat, das sich bei 75 ^{0} zersetzt, wurde in einem Liter Wasser von 40—50 ^{0} gelöst und nochmals filtriert. Die dunkelblaue Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in 10 ccm Wasser versetzt, wobei sich unter Entfärbung der blauen Lösung das Diazorhodanid in Form brauner Sternchen abschied. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad und Sieden über freier Flamme wurde das Diazorhodanid, dessen Stickstoff etwa bei 65 ^{0} entweicht, in das Kernrhodanid übergeführt. Die rotvioletten Flocken wurden noch heiß abgenutscht, gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt vom Schmelzpunkt 220—240 ^{0} beträgt etwa

90 % der Theorie. Ungefähr 10 % hiervon bestehen aus einem schon in kaltem Alkohol schön rot löslichen, in Nadeln kristallisierenden Nebenprodukt, das bei 130 bis 140° schmilzt. Da das Rhodanid in Alkohol fast unlöslich ist, wurden beide im Soxhlet-Extraktionsapparate durch Alkohol getrennt. Diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis der abfließende Alkohol eine violette Färbung zeigte. Aus Eisessig oder Pyridin wurde das Rhodanid durch mehrmaliges Umkristallisieren in kleinen dunkelrotvioletten Nadeln und Sternchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 268°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1317 g gaben 0,3133 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.

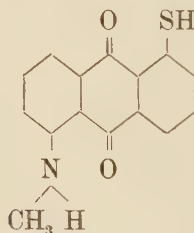
S-Bestimmung:

0,1317 g gaben 0,1041 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{10}O_2N_2S$	(Mol.-Gew. 294,16)
C 65,27 %	64,88 %
H 3,43 %	3,53 %
S 10,9 %	10,85 %.

Alle Kohlenwasserstoff- und Schwefelbestimmungen wurden nach Dennstedt ausgeführt.

5-Monomethylamino-1-Anthrachinon-Merkaptan.

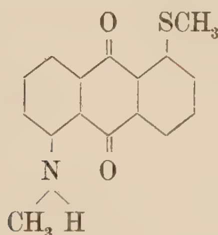


1 g des aus Eisessig umkristallisierten und fein

pulverisierten Rhodanides wurde mit wenig Alkohol zu einem Brei verrieben und mit 10 ccm einer 10 %igen alkoholischen Kalilösung einige Minuten über freier Flamme gekocht. Die tiefblaue Lösung des Kaliumsalzes des Merkaptans wurde mit der doppelten Menge heißen Wassers verdünnt und sofort von ungespaltenem Rhodanid sowie etwa gebildetem Disulfid an der Saugpumpe abfiltriert. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel das Merkaptan als roter Niederschlag aus. — Von einer Reindarstellung wurde abgesehen, da die Merkaptane wegen leichter Oxydation zu Disulfiden meist schwer umzukristallisieren sind und unscharfe Schmelzpunkte haben.

Wolle färbt es schön echt bordeauxrot.

Methyläther des 5-Monomethylamino-1-Anthrachinon-Merkaptans.



1 g Rhodanid wurde, wie oben beschrieben, mit alkoholischem Kali zum Merkaptan aufgespalten und in eine Saugflasche filtriert, die vorher mit der berechneten Menge Jodmethyl (ca. 0,5 g) beschickt war. Sofort trat ein Farbenumschlag der blauvioletten Lösung des Kaliummerkaptides in dunkelrot ein. Erwärmt man noch 5 Minuten auf dem Dampfbad, so scheidet sich der Äther beim Erkalten quantitativ in dunkelroten Nadeln und Nadelbüscheln ab. In heißem Alkohol ist er etwas lös-

lich, in Eisessig und Nitrobenzol leicht löslich. Aus Eisessig umkristallisiert zeigt er den Schmelzpunkt 248°.

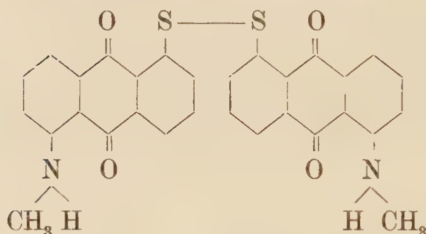
Analyse:

S-Bestimmung:

0,1700 g gaben 0,1402 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}O_2NS$	(Mol.-Gew. 283,17)
S 11,38 %	11,32 %.

Disulfid des Merkaptans.



1 g des extrahierten Rhodanides wurde mit Alkohol und alkoholischem Kali aufgespalten, mit heißem Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und filtriert. Durch die violette Lösung wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange ein Luftstrom durchgeleitet, bis die Flüssigkeit nicht mehr violett, sondern rot erschien. Den abgeschiedenen roten Niederschlag saugt man auf der Nutsche ab und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus. Wenn das Rhodanid nicht ganz rein war, muß man mit Alkohol die Verunreinigung ausziehen. Das Disulfid ist in Alkohol unlöslich, auch Eisessig und Nitrobenzol lösen es nicht vollständig. Man kristallisiert es aus o-Nitrotoluol um und erhält so rote linsenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 321°.

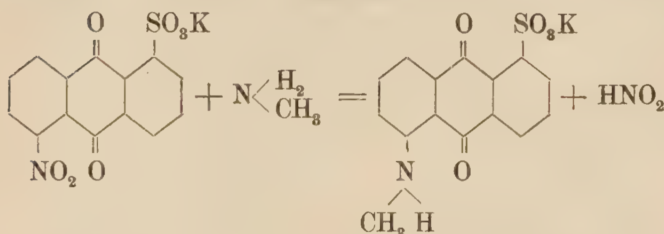
Analyse:

S-Bestimmung:

0,2307 g gaben 0,1963 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_{20}O_4N_2S_2$	(Mol.-Gew. 536,29)
S 11,96 %	11,68 %.

1,5-monomethylaminoanthrachinonsulfosaures Kalium.



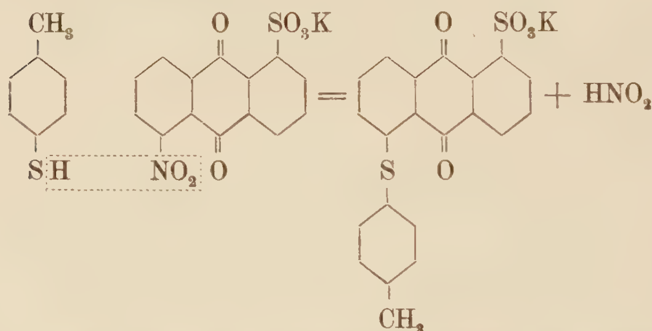
Nach dem Patent Nr. 164 293 (F. 17 153) Klasse 12 o der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld wurde aus Anthrachinon-α-sulfosäure mit Salpeterschwefelsäure 1,5-nitroanthrachinonsulfosaures Kalium dargestellt.

Zur Gewinnung des 1,5-monomethylaminoanthrachinonsulfosauren Kaliums wurden 10 g 1,5-nitroanthrachinonsulfosaures Kalium in einem kleinen Überschuß von Wasser gelöst. Hierzu fügt man 3 g Kali, um freiwerdende salpetrige Säure zu binden, und läßt am Rückflußkühler so lange kochen, bis sich ein etwaiger Niederschlag gelöst hat. Dann wurde in kleinen Anteilen eine konzentriert wäßrige Lösung von 15 g Methylaminchlorhydrat zugesetzt. Bei den ersten Tropfen geht die zuerst durchsichtige gelbrote Flüssigkeit in eine undurchsichtige blaustichig-dunkelrote über. Man läßt das Reaktionsgemisch etwa 10 Stunden am Rückflußkühler

sieden. Beim Erkalten scheidet sich ein großer Teil des 1,5-monomethylaminoanthrachinonsulfosauren Kaliums in schönen violetten Nadeln aus.

Auf Reinheit wurde das Präparat unter dem Mikroskop geprüft; zeigen sich neben den violetten Nadeln noch gelbe Blättchen oder hellere Nadeln, so muß es durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden.

Eine andere Probe auf die Nitroverbindung wurde mit p-Thiokresol angestellt, das nach folgender Gleichung einen schwerlöslichen Äther bildet:



Man löst eine Messerspitze Substanz im Reagensglas in Wasser, versetzt mit etwas Kali und einem Körnchen p-Thiokresol und kocht einmal auf. Ist unveränderte Nitrosulfosäure vorhanden, so scheidet sich der schwerlösliche Äther ab.

Zeigt das Präparat diese Reaktion noch sehr stark, so behandelt man es nochmals einige Stunden mit Methylaminchlorhydrat.

1,5-monomethylaminanthrachinonsulfosaures Kalium löst sich in Wasser blaustichig rot; in Eisessig ist es leicht löslich mit roter Farbe und in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelblich. In Alkohol ist es schwer löslich.

Die Analyse ergab, daß das Salz mit einem Molekül Kristallwasser kristallisiert, bei dessen Verlust die Farbe der Substanz von dunkelviolett in rot übergeht.

Auf Wolle zieht es in essigsaurer Lösung schön rosenrot.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

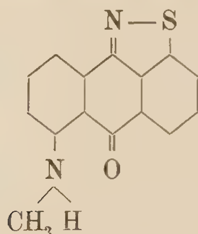
0,1740 g wasserhaltiges Salz gaben 0,3081 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.

Kristallwasserbestimmung:

0,9933 g gaben 0,0423 g Gewichtsverlust.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{10}O_5SNK + H_2O$	(Mol.-Gew. 373,31)
C 48,22 %	48,28 %
H 3,3 %	3,3 %
H_2O 4,82 %	4,25 %.

5-Monomethylamino-1-Anthrachinothiazol.



2,5 g 1,5-monomethylaminoanthrachinonsulfosaures Kalium wurden im Bombenrohr mit 15 g Schwefelnatrium, 2 g Schwefelblumen, 10 g Wasser und 5 g 20 %igem Ammoniak 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Hierbei wurden 1,5 g oder 88 % der Theorie in schwarzbraunen Nadeln kristallisiertes Rohprodukt erhalten. Unter dem Mikroskop sah man noch einige violette Nadeln des

Sulfosalzes, das durch Kochen mit Wasser entfernt wurde. In heißem Alkohol ist das Thiazol mit dunkelroter Farbe löslich. Aus Eisessig wurden bis 4 mm lange rotviolette Nadeln vom Schmelzpunkt 185° erhalten.

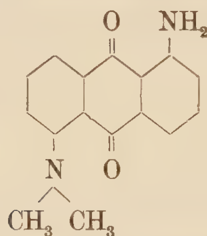
Analyse:

S-Bestimmung:

0,2098 g gaben 0,1867 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{10}ON_2S$	(Mol.-Gew. 266,16)
S 12,05 %	12,22 %.

1-Amino-5-Dimethylaminoanthrachinon.



Aus 1-Amino-5-Chloranthrachinon kann durch Kochen mit Dimethylamin 1-Amino-5-Dimethylaminoanthrachinon gewonnen werden.

Diese Verbindung ist löslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure, Eisessig und Pyridin. Sie kristallisiert in rhombischen Blättchen, die bei 222° schmelzen.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

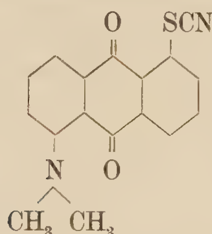
0,1628 g gaben 0,4320 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

N-Bestimmung:

0,2022 g ergaben 19 ccm N bei 21° und 749 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_2N_2$	(Mol.-Gew. 266,13)
C 72,25 %	72,37 %
H 5,30 %	5,45 %
N 10,53 %	10,49 %.

1-Rhodan-5-Dimethylaminoanthrachinon.



1 g 1-Animo-5-Dimethylaminoanthrachinon wird in 5 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 gelöst und mit Wasser auf 15 ccm verdünnt. Zu der erkalteten Lösung bringt man allmählich 0,3 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser gelöst unter Rühren hinzu. Sofort nach Zusatz der ersten Tropfen Natriumnitrit verwandelt sich der anfängliche Kristallbrei in eine dunkle Lösung. Nach $^1/_2$ stündigem Rühren ist die Diazotierung beendet. Kurz vor deren Beendigung verdünnt man die schwarzblaue Lösung mit Wasser auf das 3—4 fache Volumen.

Die Lösung des Diazosulfates wurde nach dem Filtrieren mit einer Lösung von 0,5 g Rhodankalium in 5 ccm Wasser versetzt, wobei sich unter Entfärbung der Flüssigkeit sofort ein braungelbliches Diazorhodanid abscheidet. In einer Kasserole wurde auf 250 ccm verdünnt, allmählich auf dem Dampfbade erwärmt und schließlich über freier Flamme gekocht, solange Stick-

stoff entwich. Noch heiß wurde abgenutscht, und in guter Ausbeute das dunkelrotviolette Rhodanid erhalten.

Es ist ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Eisessig und Pyridin, woraus es in Nadeln und Sternchen vom Schmelzpunkt 212° kristallisiert.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

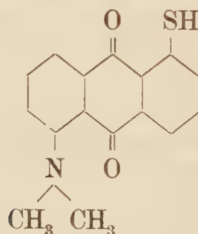
0,1509 g gaben 0,3667 g CO_2 und 0,0533 g H_2O.

S-Bestimmung:

0,1283 g gaben 0,0961 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
 $C_{17}H_{12}O_2N_2S$	(Mol.-Gew. 308,17)
C 66,20 %	66,27 %
H 3,92 %	3,95 %
S 10,40 %	10,28 %.

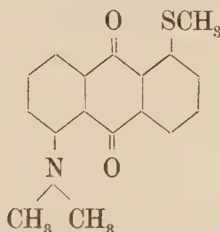
5-Dimethylamino-1-Anthrachinon-Merkaptan.



1 g Rhodanid wurde in einer Reibschale mit Alkohol verrieben und mit 30 ccm 10 % igem alkoholischem Kali einige Minuten zum Sieden erwärmt. Die violette blaustichige Merkaptidlösung wurde in die gleiche Menge heißen Wassers gegossen und schnell in Essigsäure abgenutscht. Das Merkaptan wurde als hellroter Niederschlag erhalten, aber aus den schon oben erwähnten Gründen nicht weiter zu reinigen versucht.

Wolle wird blaustichig rot gefärbt.

Methyläther des 5-Dimethylamino-1-Anthrachinon-Merkaptans.



In der oben beschriebenen Weise wurde die Kaliummerkaptidlösung dargestellt und in eine Saugflasche mit Jodmethyl filtriert. Es wurde kurze Zeit gekocht, worauf sich der Äther in roten Sternchen abschied. Die Löslichkeit ist ungefähr die gleiche wie beim Rhodanid. Aus Essigsäure umkristallisiert schmilzt der Methyläther bei 176,5°.

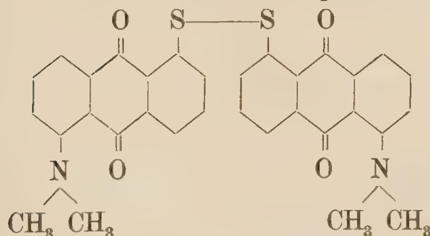
A n a l y s e:

S-Bestimmung:

0,1400 g gaben 0,1101 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{15}O_2SN$	(Mol.-Gew. 297,18)
S 10,76 %	10,8 %.

Disulfid des Merkaptans.



Durch die violette Merkaptidlösung wurde nach dem Filtrieren unter gelindem Erwärmen ein Luftstrom gesaugt. Nach einigen Stunden ist die Färbung fast

verschwunden, und der rote Niederschlag kann abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet werden. Das Disulfid ist in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich und kristallisiert in roten Nadeln und Sternchen, die bei 272° schmelzen.

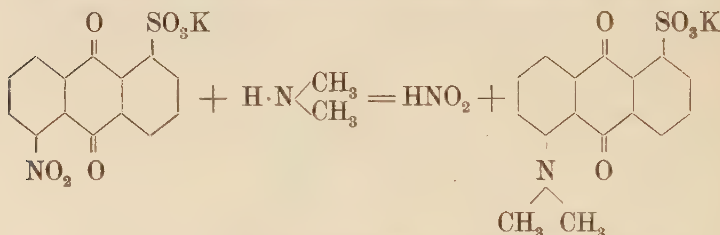
Analyse:

S-Bestimmung:

0,0920 g gaben 0,0751 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{32}H_{24}O_4N_2S_2$	(Mol.-Gew. 564,32)
S 11,36 %	11,23 %.

1,5-dimethylaminoanthrachinonsulfosaures Kalium.



Um wieder über die Sulfosäure zum 5-Dimethylamino-1-Anthrachinothiazol zu kommen, wurde 1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure (vgl. S. 17) bei Gegenwart von Kali mit einem Überschuß von konzentriert wäßrigem Dimethylamin 4—6 Stunden am Rückflußkühler behandelt. Sofort trat ein Farbenumschlag von gelbrot in dunkelviolett ein. Die Reaktion verlief bedeutend leichter als bei der Monomethylaminsulfosäure, wie die p-Thiokresolreaktion bewies. Das dimethylaminoanthrachinonsulfosaure Kalium ist tiefdunkelviolett und kristallisiert aus konzentriert wäßriger Lösung in unregelmäßigen Blättchen. In reinem Wasser ist es außerordentlich leicht löslich und kommt meist nicht mehr aus der Lösung heraus.

In Eisessig löst es sich wenig, in Alkohol nicht und in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe.

Beim Trocknen im Dampfschrank zerlief die Verbindung in ihrem Kristallwasser, weshalb mit Alkohol und Äther getrocknet wurde. Wolle wird in essigsaurer Lösung unansehnlich braunviolett gefärbt.

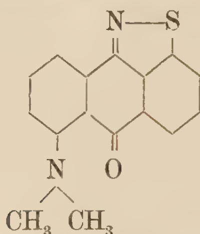
Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1858 g gaben 0,3326 g CO_2 und 0,0511 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_5NSK + H_2O$	(Mol.-Gew. 387,33)
C 49,57 %	48,81 %
H 3,64 %	3,08 %.

5-Dimethylamino-1-Anthrachinothiazol.



2,5 g 1,5-dimethylaminoanthrachinonsulfosaures Kalium werden im Druckrohr mit 15 g Natriumsulfid, 2 g Schwefel, 5 ccm konzentriertem Ammoniak (30 %) und 10 ccm Wasser 8 Stunden auf 115° erhitzt. Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein, und die Ausbeute wurde verschlechtert. Das Thiazol ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Pyridin, woraus es in Form braunroter Nadeln vom Schmelzpunkt 152° kristallisiert.

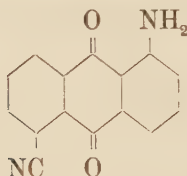
Analyse:

N-Bestimmung:

0,0893 g ergaben 7,9 ccm N bei 16° und 732 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}ON_2S$	(Mol.-Gew. 280,17)
N 10 %	9,88 %.

5-Cyan-1-Aminoanthrachinon.



Nach den Vorschriften von W. Bender wurden 5 g 1,5-Diamidoanthrachinon in konzentriert schwefelsaurer Lösung mit der für eine Amidogruppe berechneten Menge Natriumnitrit, in diesem Falle 1,5 g, bezw. Nitrosylschwefelsäure halbdiazotiert. Bei dieser Reaktion wird zunächst Bis-Diazosulfat gebildet, das sich bei 8-stündigem Erwärmen auf 80° mit unverändertem Diamin größtenteils zum Monodiazosulfat umsetzt. Dieses scheidet sich, auf Eis gegossen, kristallinisch ab. Dieser Niederschlag wird in Wasser von 80° gelöst; aus der violetten Lösung kristallisiert das Monodiazosulfat in langen violett-metallglänzenden Nadeln.

Zur Darstellung des Nitrils nach der Sandmeyerschen Reaktion wurde eine Lösung von Kupfercyanür dargestellt, indem auf 5 g Diamin 9 g Kupfersulfat in 35 ccm Wasser gelöst wurden. In die in einer Kasserole auf einem Wasserbade auf 70° erwärmte Kupfersulfatlösung brachte man allmählich unter einem Abzug eine Lösung von 10 g Cyankalium in 15 ccm Wasser, wobei sich unter Cyanentwicklung Kupfercyanür bildet. Dieser Lösung wird bei 80° in kleinen Teilen das mit wenig Wasser zu einer Paste angerührte Monodiazosulfat zu-

gesetzt, das sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung in das Nitril umsetzte. Die Ausbeute des kristallinen Produktes betrug 30—40 % der Theorie. Das Nitril ist in Alkohol schwer, in Eisessig und Nitrobenzol leicht löslich. Aus Alkohol kristallisiert es beim Erkalten in Form dunkelroter, kupferfarbener Stäbchen und Blättchen vom Schmelzpunkt 300°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,2037 g gaben 0,5374 g CO_2 und 0,0596 g H_2O.

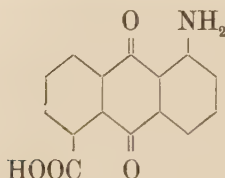
N-Bestimmung:

0,1537 g ergaben 15,5 ccm N bei 19° und 735 mm Druck.



Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_8O_2N_2$	(Mol.-Gew. 248,08)
C 72,58 %	71,95 %
H 3,25 %	3,27 %
N 11,30 %	11,15 %.

1-Amino-5-Anthrachinokarbonsäure.



Die Verseifung des Nitrils kann bewirkt werden mit

1. Schwefelsäure:

5 g 5-Cyan-1-Aminoanthrachinon versetzt man mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser und kocht 8 Stunden am Rückflußkühler. Man erhält eine schwarze Masse, aus der man mit Natronlauge die gebildete Karbonsäure auszieht, wobei etwa 40—50 % Rohprodukt erhalten werden.

2. Kali- oder Natronschmelze:

Diese Verfahren liefern schlechte Resultate, weil sich bei zu langer Einwirkung wahrscheinlich Oxyverbindungen bilden.

3. Soda unter Druck:

Wurden 5 g Nitril mit 2,5 g Soda und 25 ccm Wasser 6—8 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt, so wurde ein dunkelrotes Präparat erhalten, aus dem 60—70 % Karbonsäure gewonnen wurden.

Die 1-Amino-5-Anthrachinonkarbonsäure ist in Wasser etwas löslich und wurde aus viel Wasser, das mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert war, bei mehrtägigem Stehen in roten derben Prismen vom Schmelzpunkt 265° erhalten. Meist kristallisierte sie aus Essigsäure, Alkohol oder Wasser in Form von Nadelkugeln aus. In Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich. Von Natronlauge und Ammoniak wird sie schon in der Kälte sehr leicht mit rotbrauner, von Kalilauge mit rotvioletter Farbe gelöst.

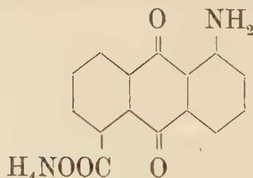
Analyse:

N-Bestimmung:

0,2133 g ergaben 9,9 ccm N bei 16° und 747 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_9O_4N$	(Mol.-Gew. 267,08)
N 5,24 %	5,29 %.

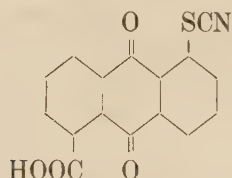
Ammoniumsalz der 1-Amino-5-Anthrachinokarbonsäure.



Die Ammoniumverbindung wurde durch Eindampfen

der Aminokarbonsäure mit konzentriertem Ammoniak dargestellt. Sie wird aus Wasser unter Zusatz von Ammoniumsulfat als dunkelrote Stäbchen und Nadeln erhalten, die sich von 180° an zersetzen. Seine Lösung gibt mit Salzen der alkalischen Erden und Metalle schwerlösliche rote bis braune Niederschläge. Das Bariumsalz kristallisierte aus Essigsäure in Nadeln.

1-Rhodan-5-Anthrachinokarbonsäure.



2 g Aminokarbonsäure löst man in 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure, versetzt allmählich unter Eiskühlung mit 7 ccm Nitrosylschwefelsäure (s. S. 13) und läßt über Nacht stehen. Darauf gießt man auf Eis und erhält ein in Nadeln kristallisiertes schaumiges gelbbräunliches Diazosulfat, das sich bei 80° zersetzt. Zur vollständigen Abscheidung kann man mit festem Ammoniumsulfat aussalzen. Der Niederschlag wird abgenutscht und wieder in einem Liter Wasser von 60° gelöst, wobei man eine hellgelbe Flüssigkeit erhält. Versetzt man mit Rhodankaliumlösung, so tritt keine Farbenänderung ein. Es scheidet sich ein in Nadeln kristallisiertes gelbes Diazorhodanid ab, das bei 80° Stickstoff abgibt. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen und Abkühlenlassen wurde die hellgelbe 1-Rhodan-5-Anthrachinokarbonsäure in guter Ausbeute erhalten. Sie ist in Wasser etwas löslich und leicht löslich in Eisessig, woraus ich sie in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 307° erhielt.

In den meisten Fällen scheidet sie sich aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure in Form von Kugeln ab. In o-Nitrotoluol ist das Rhodanid in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich und kristallisiert in Form baumförmig angeordneter Nadeln. Aus Pyridin erhielt ich Nadeln, die etwa bei 250° schmolzen; es ist also Salzbildung eingetreten. In Ammoniak und Alkalien löst es sich braunrot, nur wird es von letzteren beim Erwärmen violett verseift. Das Ammoniumsalz der Rhodankarbonsäure kristallisiert in Nadelkugeln; seine Lösung bildet ebenfalls mit Erdalkalien und Metallsalzen schwer lösliche Verbindungen.

Wolle färbt es als Rhodanid unschön gelb.

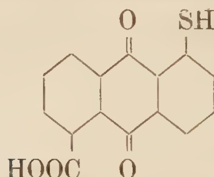
Analyse:

S-Bestimmung:

0,1388 g gaben 0,1052 g $BaSO_4$.

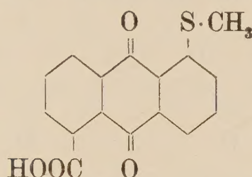
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_7O_4NS$	(Mol.-Gew. 309,12)
S 10,37 %	10,4 %.

5-Karbonsäure-1-Anthrachinomerkaptan.



Das Rhodanid wurde mit wenig alkoholischem Kali versetzt und eine Minute gekocht, wodurch es sehr leicht quantitativ gespalten wird. Die dunkelviolette Lösung gibt beim Ansäuern einen Niederschlag von hellgelbem Merkaptan, von dem zwei Derivate dargestellt wurden. — Wolle wird gelb gefärbt.

Methyläther des 5-Karbonsäure-1-Anthrachinomerkaptans.



Die dunkelviolette Merkaptidlösung wird mit Jodmethyl versetzt, bis sie eine rotbraune Färbung angenommen hat. Man läßt kurze Zeit sieden und fällt dann durch Ansäuern die freie Säure.

Der braungelbe Methyläther ist in Wasser im Verhältnis 1 : 1500 löslich, und in Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht löslich mit rotbrauner Farbe. Aus Nitrobenzol erhielt ich kugelförmig gruppierte Nadeln, die bei 276° schmolzen. Gegen Alkalien, Ammoniak und Metallsalze zeigt er dasselbe Verhalten wie die Aminokarbonsäure.

Bemerkenswert ist ferner, daß der Methyläther sich in konzentrierter Schwefelsäure dunkelblau löst, während die anderen Karbonsäuren eine rotbraune Lösung liefern. Die Ausfärbung auf Wolle in essigsaurer Lösung ist schön ockergelb.

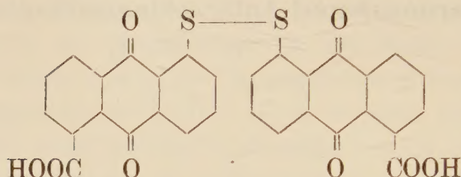
Analyse:

S-Bestimmung:

0,1871 g gaben 0,1197 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{10}O_4S$	(Mol.-Gew. 298,14)
S 10,75 %	11,06 %.

1-Disulfid-5-Anthrachinokarbonsäure.



Man spaltet die Rhodankarbonsäure zum Merkaptan auf und leitet durch die violette Lösung unter Erwärmen so lange Luft, bis sie braunrot erscheint. Beim Ansäuern fällt ein schleimiger orangefarbener Niederschlag aus. Die Löslichkeit ist etwa die gleiche wie beim Methyläther, nur zeigt das Disulfid geringes Kristallisationsvermögen. Es kristallisierte aus Alkohol in Nadeln, aus Nitrobenzol in Nadelkugeln. Sein Schmelzpunkt war nicht bestimmbar, da die Zersetzung des Disulfids schon wenig über 100° beginnt. Aus diesem Grunde lieferten auch die Schwefelbestimmungen erheblich geringere Werte, als die Theorie verlangt.

Auf Wolle zieht es dunkelgelb auf.

Analyse:

S-Bestimmung:

0,1056 g gaben 0,0627 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_{14}O_8S_2$	(Mol.-Gew. 566,22)
S 11,32 %	8,15 %.

Zum Schlusse dieser Arbeit spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gattermann, für sein Wohlwollen und Interesse, das er mir gezeigt hat, meinen aufrichtigen Dank aus.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.